

10/593,169
PA/1305/569



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

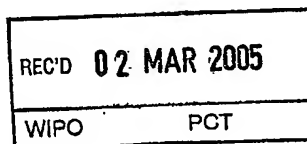
Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

04006338.0



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 04006338.0
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 17.03.04
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Flüssiges Textilvorbehandlungsmittel

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

D06M/

An Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states désignated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PL PT RO SE SI SK TR LI

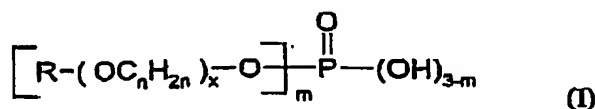
Case 2004CH003

1

FLÜSSIGES TEXTILVORBEHANDLUNGSMITTEL

- Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein flüssiges und sowohl in der
- 5 Formulierung als auch in der Flotte hochalkalibeständiges Textilvorbehandlungsmittel auf Basis von Phosphorsäureestern von alkoxylierten Guerbet-Alkoholen, das in allen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Vorbehandlungsprozessen eingesetzt werden kann.
- 10 In der Textilveredelung stellt die Vorbehandlung der natürlichen oder synthetischen Fasermaterialien eine wichtige Grundlage für die weiteren Verarbeitungsschritte dar. Für die verschiedenen Vefahrensschritte wie Entschlichten, Abkochen, Bleichen oder Mercerisieren werden diverse Textilchemikalien eingesetzt, wie beispielsweise Tenside, Dispergatoren, Emulgatoren, Bleichmittel, schaumdämpfende Substanzen oder
- 15 Entschäumer. Dabei kann von den Hilfsmitteln auch eine hohe Alkalistabilität gefordert werden, insbesondere beim alkalischen Abkochen von Baumwollgewebe. Deshalb besteht immer ein Bedarf an neuen Wirkstoffen mit geeignetem Eigenschaftsprofil.
- Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Phosphorsäureester von speziellen
- 20 alkoxylierten Guerbet-Alkoholen sich hervorragend für kontinuierliche und diskontinuierliche Vorbehandlung von Textilmaterial eignen. Alkoxylierte Guerbet-Alkohole als solche sind beispielsweise aus WO 03/091192 A1 bekannt. Auch wenn dort die Verwendung in Formulierungen für die Textilindustrie offenbart wird, gibt es keinen Hinweis auf die hervorragenden und überraschenden Eigenschaften der
- 25 Phosphorsäureester.

Gegenstand der Erfindung sind somit Verbindungen der Formel (I)



30

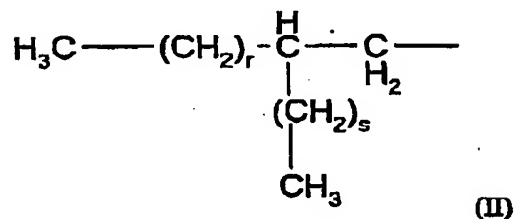
worin

Case 2004CH003

2

- m 1 bis 3,
 n 2 bis 4,
 x 4 bis 12 bedeutet, und
 R einen Rest der Formel (II) bedeutet,

5



worin

- r 0 bis 8,
 10 s 0 bis 8 bedeutet, und
 die Summe aus (r + s) 4 bis 8 beträgt, und
 wobei die Alkylketten ihrerseits linear oder verzweigt sein können.

- Bei den vorliegenden Verbindungen handelt es sich um hochstabile Tenside, die ohne
 15 Zusatzstoffe als hochkonzentrierte, beispielsweise 60%ige, Lösung in Wasser vorliegen
 können. Zusammen mit dem guten Netzvermögen und der geringen Tendenz zur
 Schaumbildung ergibt sich ein einzigartiges Eigenschaftsprofil. Insbesondere die extrem
 hohe Alkalistabilität sowohl in der Formulierung als auch in der Flotte macht diese
 Verbindungen prädestiniert für das alkalische Abkochen, aber auch ein Einsatz als
 20 Dispergator, Emulgator oder als Entschäumerkomponente ist möglich.

Sehr gut geeignet sind auch Verbindungen, worin

- m 1 bis 3,
 n 2 oder 3,
 25 x 6 bis 8,
 r 2 bis 6,
 s 0 bis 4 bedeutet, und
 die Summe aus (r + s) 5 bis 7 beträgt.

Case 2004CH003

3

Ganz besonders gute Eigenschaften weisen Verbindungen auf, worin

m 1 bis 2,

n 2,

x 7,

5 r 4,

s 2 bedeutet, und

die Summe aus (r + s) 6 beträgt.

Bei dem Index m handelt es sich um einen Durchschnittswert, besonders bevorzugt ist
10 ein Wert von 1,2 bis 1,3.

Die Herstellung der vorliegenden Verbindungen erfolgt durch Alkoxylierung der entsprechenden Guerbet-Alkohole, wie in WO 03/091192 A1 beschrieben, und anschließende Phosphatierung, vorzugsweise mit Phosphorpentoxid. Die
15 Alkylenoxeinheiten der verwendeten Guerbet-Alkohole sind dabei meist Ethylenoxid- oder Propylenoxeinheiten, hauptsächlich aber eher Ethylenoxeinheiten mit geringen Anteilen an Propylenoxid oder auch nur Ethylenoxeinheiten.

Die Phosphatierung erfolgt bei portionsweiser Zugabe des Phosphatierungsmittels bei
20 90 bis 120°C während 4 bis 24 Stunden unter Luftausschluss.

Die vorliegenden Verbindungen können als solche oder in Form einer wässrigen Zusammensetzung zur Vorbehandlung von Textilien verwendet werden.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Zusammensetzung enthaltend in wässriger Lösung eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) sowie weitere Hilfsmittel.

Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung 40 bis 70 Gew.-% an Verbindung
30 (I), wobei ca. 2 bis 4 Gew.-% auch in Form der Natriumsalze vorliegen können. Ferner können 0,1 bis 3,5 Gew.-% an weiteren Hilfsstoffen enthalten sein, wie beispielsweise Tenside, Biozide, Entschäumer oder schäumdämpfende Substanzen.

Case 2004CH003

4

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung lässt sich durch einfaches Mischen ihrer Bestandteile erhalten.

Eine bevorzugte Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder der oben
5 genannten wässrigen Zusammensetzung ist die Vorbehandlung von Textilien bei kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Prozessen unter alkalischen Bedingungen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung in nicht einschränkender Weise näher erläutern.

10

BEISPIELE

Nachfolgend sind die verwendeten alkoxylierten Guerbet-Alkohole, die daraus durch Phosphatierung erhaltenen Produkte, die damit hergestellten wässrigen Formulierungen
15 und die damit erhaltenen applikatorischen Ergebnisse in tabellarischer Form dargestellt.

Die Prüfung erfolgte dabei nach folgenden Testmethoden:

- Alkalistabilität

20 Geprüft wird die Laugenbeständigkeit von 5 g/l Tensid, angesetzt werden jeweils 100 ml Flotte. Die Prüfung erfolgt bei Raumtemperatur von 20 bis 25°C. In einem Becherglas wird die benötigte Menge an Natronlauge eingewogen und mit entmineralisiertem Wasser auf 95 ml eingestellt. 5 ml einer 10%igen Tensidlösung werden unter Rühren zu den Laugenansätzen zugegeben. Die
25 Bechergläser werden bei Raumtemperatur während 24 Stunden ohne zu Rühren stehen gelassen.

Die Lösungen werden nach 24 Stunden auf ihre Beständigkeit geprüft. Insbesondere ist darauf zu achten, ob sich oben etwas absetzt und ob
30 Ausfällungen auftreten, Trübungen ohne sichtbare Abscheidungen sind zulässig. Es soll die Konzentration, in welcher das Tensid noch beständig ist, eruiert werden. Die Alkalistabilität wird in X °Bé-NaOH angegeben.

Case 2004CH003

5

- **Ross-Miles Schaumtest**

Hierbei wird das Schaumvolumen gemessen, nachdem eine bestimmte Flüssigkeitsmenge aus einer bestimmten Höhe gegossen wurde, und zwar das sofort gebildete Schaumvolumen als auch das Volumen nach einer Minute Wartezeit.

5

Dabei wird ein 1000 ml Messzylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer inneren Höhe von 430 mm verwendet. Die Testflüssigkeit wird aus einem 2 l Scheidetrichter durch eine Kapillare von 70 mm Länge und einem Innendurchmesser von 2 mm aus einer Höhe von 600 mm, gemessen vom Ausgang der Kapillare über dem Boden des Messzylinders, ausfliessen gelassen.

10

500 ml der zu prüfenden Lösung werden in den Scheidetrichter eingefüllt und mit der durch die Kapillare bedingten Ausflussgeschwindigkeit von ca. 0,17 l/min in den Messzylinder auslaufen gelassen. Sobald die gesamte Lösung ausgelaufen ist, wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt und das gesamte Volumen (Schaum- und Lösungsvolumen) an der Zylinderteilung abgelesen. Nach einer Minute wird die Ablesung wiederholt.

15

20

Für die Prüfung des alkalischen Schaumverhaltens wird eine Tensidkonzentration von 2 g/l in 2° Bé-NaOH Lösung in demineralisiertem Wasser verwendet, wobei 2° Bé-NaOH = 12 g/l NaOH fest oder 30 ml/l NaOH 36°Bé bedeutet. Die Testtemperatur beträgt 20 bis 25°C.

25

- **Netzen alkalisch**

Bei dieser Testmethode wird die Anzahl der Sekunden bestimmt, wie lange eine Gewebeprobe braucht, bis sie in einer Tensidlösung auf den Boden eines Becherglases (Inhalt 1 l, Höhe 14 cm, Durchmesser 10 cm) sinkt. Verwendet wird ein Baumwoll-Testgewebe der Firma EMPA Testmaterialien AG, St. Gallen. Aus diesem Gewebe werden kreisrunde Scheiben von 3,5 cm Durchmesser ausgestanzt und mit einer Pinzette auf die Tensidlösung gelegt. Die Netzwirkung wird in 2° Bé-NaOH bei 25°C geprüft.

30

Case 2004CH003

6

TABELLE 1

Verwendete alkoxylierte Guerbet-Alkohole und andere Alkohole

Nr.	Alkohol	EO	PO	Rest- alkohol
1	mind. 70 % 2-Propyl-1-heptanol, max. 30 % 2-Propylisoheptanol	7	0	6
2	mind. 70 % 2-Propyl-1-heptanol, max. 30 % 2-Propylisoheptanol	10	0	2
3	mind. 70 % 2-Propyl-1-heptanol, max. 30 % 2-Propylisoheptanol	7	1	≤1
V1	i-Undecanol (Standard)	7	0	gering
V2	Exxal-C11 (i-C11 von Exxon)	7	0	gering
V3	i-C12/C14	7	0	gering

5

EO, PO = Ethylenoxid, Propylenoxid; V1 bis V3 sind Vergleichsalkohole.

TABELLE 2

10 Phosphatierung

Alkohol Nr.		% P4O10	Temperatur	Nr. Phosphat
	mol- Verhältnis	mol- Verhältnis	Phosphatierung in °C	
1	1	1.25	6 h 100 °C	I
1	1	1.25	24 h 115 °C	II
2	1	1.25	6 h 100 °C	III
3	1	1.25	6 h 100 °C	IV
3a	0.9 von Alkohol 3 + 0.1 Iso-decanol	1.25	6 h 100 °C	V

Case 2004CH003

7

VERGLEICHSVERSUCHE				
V 1	1	1.25	6 h 100 °C	V I
V 2	1	1.25	6 h 100 °C	V II
V 3	1	1.25	6 h 100 °C	V III

TABELLE 3

5 Wässrige Formulierungen

Formulier- ung Nr.	Unter- nummer	Komponenten Bezeichnung	Konzentration in Gew.-%	Bemerkung
I	a	Phosphat I	60.00%	- problemlose Formulierung - kein Lösungsver- mittler - kein Schaum- dämpfer
		Natronlauge	12.80%	- kein Entschäumer
		Biozid (Actacid MBS)	0.10%	
		Wasser	27.10%	
			100.00%	
I	b	Phosphat I	60.00%	- problemlose Formulierung
		SagTex DSA	0.50%	- kein Lösungsver- mittler
		Natronlauge	12.80%	
		Biozid (Actacid MBS)	0.10%	

Case 2004CH003

8

		Wasser	26.60%	
			100.00%	
I	c	Phosphat I	60.00%	- problemlose Formulierung - kein Lösungsvermittler
		ZJ 834 (Isononansäureamid)	3.00%	- kein Entschäumer
		Natronlauge	12.80%	- nur Schaumdämpfer (Si-frei)
		Biozid (Acticid MBS)	0.10%	
		Wasser	24.10%	
			100.00%	
I	d	Phosphat I	60.00%	- problemlose Formulierung
		SagTex DSA	0.20%	- kein Lösungsvermittler
		ZJ 834 (Isononansäureamid)	1.00%	
		Natronlauge	12.80%	
		Biozid (Acticid MBS)	0.10%	
		Wasser	25.90%	
			100.00%	
II	a	Phosphat II (24 h 115 °C)	60.00%	- analog Ib, ausser dass 24 h
		SagTex DSA	0.50%	- bei 115°C phosphatiert - leicht höhere Viskosität

Case 2004CH003

9

		Natronlauge	12.80%	- sonst gleich Ib
		Biozid (Acticid MBS)	0.10%	
		Wasser	26.60%	
			100.00%	
III	a	Phosphat III	60.00%	- viskose Flüssigkeit
		SagTex DSA	0.50%	
		Natronlauge	12.20%	
		Biozid (Acticid MBS)	0.10%	
		Wasser	27.20%	
			100.00%	
III	b	Phosphat III	60.00%	- viskose Flüssigkeit
		ZJ 834 (Isononan- säureamid)	3.00%	
		Natronlauge	12.20%	
		Biozid (Acticid MBS)	0.10%	
		Wasser	24.70%	
			100.00%	
IV	a	Phosphat IV	60.00%	- farblose bis gelbe Flüssigkeit
		SagTex DSA	1.00%	- je nach Phospha- tierung mitunter auch pastös
		Natronlauge	7.50%	- erhöhter Entschäu- mergehalt
		Biozid (Acticid MBS)	0.00%	
		Wasser	31.50%	
			100.00%	

Case 2004CH003

10

V	a	Phosphat V	60.00%	- farblose Flüssigkeit
		SagTex DSA	1.00%	- wie IV, aber zusätzlich 10 % Isodecanolanteil im phosphatierten Alkohol
		Natronlauge	7.50%	- im Vergleich zu IV verminderte Alkalistabilität daher nicht weitergeprüft
		Biozid (Actacid MBS)	0.00%	
		Wasser	31.50%	
			100.00%	

VERGLEICHSFÖRMULIERUNGEN

VI	a	Phosphat V I	60.00%	- braune Paste
		SagTex DSA	0.50%	
		Natronlauge	12.20%	
		Biozid (Actacid MBS)	0.10%	
		Wasser	27.20%	
			100.00%	
VI	b	Phosphat V I	60.00%	- braune Paste
		ZJ 834 (Isononansäureamid)	3.00%	
		Natronlauge	12.20%	
		Biozid (Actacid MBS)	0.10%	
		Wasser	24.70%	
			100.00%	

Case 2004CH003

11

VII	a	Phosphat V II	60.00%	- braune Paste
		SagTex DSA	0.50%	
		Natronlauge	12.20%	
		Biozid (Acticid MBS)	0.10%	
		Wasser	27.20%	
			100.00%	
VII	b	Phosphat V II	60.00%	- braune Paste
		ZJ 834 (Isononan- säureamid)	3.00%	
		Natronlauge	12.20%	
		Biozid (Acticid MBS)	0.10%	
		Wasser	24.70%	
			100.00%	
VIII	a	Phosphat V III	30.00%	- braune Paste
		SagTex DSA	0.25%	- als 60 % Version nicht rührbar und daher nicht formu- lierbar
		Natronlauge	6.10%	- halbe Konzentra- tion
		Biozid (Acticid MBS)	0.05%	
		Wasser	63.60%	
			100.00%	
VIII	b	Phosphat V III	30.00%	- braune Paste
				- als 60 % Version nicht rührbar und daher nicht formu- lierbar

Case 2004CH003

12

		ZI 834 (Isononan-säureamid)	1.50%	
		Natronlauge	6.10%	- halbe Konzentration
		Biozid (Acticid MBS)	0.05%	
		Wasser	62.35%	
			100.00%	

TABELLE 4

Applikatorische Ergebnisse

5

Phosphat Nr.	Formulierung*	Aspekt	Visko- sität	Alkali- stabilität	Schaum Ross Miles, alkalisch (2 ° Bé)		Netzen, alkalisch
					direkt	1 min still	
			cPs	° Bé	ml	ml	s
Ia		klar, farblos	225	16	175	90	46
Ib		min. trübe, farblos	225	16	0	0	42
Ic		klar, farblos	215	16	65	10	40
Id		min. trübe, farblos	220	16	40	0	41
IIa		mittelviskos	470	16	0	0	50
IIIa		stabil, viskos	960	>17	20	0	78
IIIb		stabil, viskos	800	>17	60	10	78
IVa	1 % Entschäu- mer	stabil, flüssig	n.b.	15	50	10	50
Va	1 % Entschäu- mer	stabil, flüssig	n.b.	10	n.b.	n.b.	n.b.

Case 2004CH003

13

VERGLEICHSVERSUCHE							
VIa		braune Paste	1700	17	10	0	85
VIb		braune Paste	1700	17	40	20	79
VIIa		braune Paste	1500	15	50	5	60
VIIb		braune Paste	1400	17	20	0	59
VIIIa	30 % AS, doppelte Menge appliziert	braune Paste	hoch- viskos	>17	20	0	ca. 200
VIIIb	30 % AS, doppelte Menge appliziert	braune Paste	hoch- viskos	>17	80	50	ca. 200

* sofern nicht explizit erwähnt, enthalten alle Formulierungen 60 % Aktivstoff und 0 % Lösungsvermittler, der Trübungspunkt liegt bei allen > 80 °C

5 (applikatorischer Vorteil)

n.b. nicht bewertet;

AS Aktivsubstanz

10 Die Beispiele zeigen deutlich, dass die erfindungsgemässen Formulierungen mit den neuen Phosphorsäureestern bestimmter Guerbet-Alkohole ein sehr gutes Eigenschaftsprofil aufweisen, d.h. hohe Alkalistabilität, wenig Schaumbildung und gutes Benetzungsvermögen.

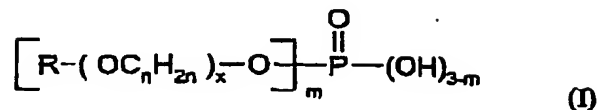
Case 2004CH003

14

ANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel (I)

5



worin

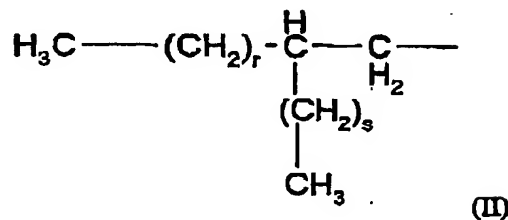
m 1 bis 3,

10

n 2 bis 4,

x 4 bis 12 bedeutet, und

R einen Rest der Formel (II) bedeutet,



15

worin

r 0 bis 8,

s 0 bis 8 bedeutet, und

die Summe aus (r + s) 4 bis 8 beträgt, und

20

wobei die Alkylketten ihrerseits linear oder verzweigt sein können.

2. Verbindung gemäss Anspruch 1, worin

25

m 1 bis 3,

n 2 oder 3,

x 6 bis 8,

r 2 bis 6,

Case 2004CH003

15

s 0 bis 4 bedeutet, und
die Summe aus (r + s) 5 bis 7 beträgt.

5 3. Verbindung gemäss Anspruch 1 oder 2, worin

m 1 bis 2,

n 2,

x 7,

r 4,

10

s 2 bedeutet, und

die Summe aus (r + s) 6 beträgt.

15 4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Guerbet-Alkohol R-OH, wobei R die Bedeutung der Formel (II) besitzt, alkoxyliert und anschliessend phosphatiert wird.

20 5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein C₁₀-Guerbet-Alkohol mit Ethylenoxid und dann mit Phosphorpentoxid umgesetzt wird.

25 6. Zusammensetzung, enthaltend in wässriger Lösung eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) gemäss den Ansprüchen 1 bis 3 sowie weitere Hilfsmittel.

30 7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, enthaltend 40 bis 70 Gew.-% an Verbindung (I), wobei 2 bis 4 Gew.-% in Form des Na-Salzes vorliegen, und 0,1 bis 3,5 Gew.-% an Tensiden, Bioziden, Entschäumern oder schaumdämpfenden Substanzen.

8. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäss den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung(en) der Formel (I) und die weiteren Bestandteile in wässrigem Medium gemischt werden.

Case 2004CH003

16

9. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäss den Ansprüchen 1 bis 3 oder von Zusammensetzungen gemäss den Ansprüchen 6 oder 7 zur Vorbehandlung von Textilien.

5

10. Verwendung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um kontinuierliche oder diskontinuierliche Vorbehandlungsprozesse unter alkalischen Bedingungen handelt.

10

Case 2004CH003

17

ZUSAMMENFASSUNG

- Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein flüssiges und sowohl in der
- 5 Formulierung als auch in der Flotte hochalkalibeständiges Textilverbehandlungsmittel auf Basis von Phosphorsäureestern von alkoxylierten Glycerbet-Alkoholen, das in allen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Vorbehandlungsprozessen eingesetzt werden kann. Verwendet wird dabei meist eine wässrige Zusammensetzung mit 40 bis 70 Gew.-% des Wirkstoffes, wobei 0,1 bis 3,5 Gew.-% an weiteren Hilfsstoffen enthalten sein
- 10 können, wie beispielsweise Tenside, Biozide, Entschäumer oder schaumdämpfende Substanzen.

PCT/IB2005/000569

